

**THERMOSETTING RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP10120972 (A)**Publication date:** 1998-05-12**Inventor(s):** KURASAKI SHOICHI; MATSUNAGA TADAYOSHI**Applicant(s):** TORAY INDUSTRIES**Classification:****- international:** C08K3/10; C08K5/54; C08K5/5419; C08L63/00; C09D163/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L63/00; C09D163/00; (IPC1-7): C09D163/00; C08K3/10; C08K5/54; C08L63/00**- European:****Application number:** JP19960274793 19961017**Priority number(s):** JP19960274793 19961017**Abstract of JP 10120972 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermosetting resin composition that has a high hardness, and excellent wear resistance and storage stability by adding a specific amount of water and non-protonic polar solvent to an epoxy-containing compound and metal compound. **SOLUTION:** This thermosetting resin composition contains (A) an epoxy- containing compound (preferably an epoxy resin of bisphenol-A type, (B) a metal compound (preferably an aluminum chelate compound, such as aluminum acetylacetonate) preferably in a quantity of 0.5-15wt.% to component A, (C) water in the amount of 1/3 to 10mol per epoxy group, and also (D) a non- protonic polar solvent (preferably a proton-affinitive solvent, such as pyridine in the amount of at least 1/3mol per epoxy group and at a mol ratio of at least 1/3 to component C.; To secure excellent transparency, high surface hardness, etc., the resin composition is preferably compounded with organosilicon compound and/or its hydroglyzate in the amount of 0.5-15wt.% to component A.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120972

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

C 0 8 K 3/10

C 0 8 K 3/10

5/54

5/54

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-274793

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 10 月 17 日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 倉崎 庄市

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 松永 忠興

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】長期間の保存安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】エポキシ基を有する化合物、金属化合物を少なくとも含有してなる熱硬化性樹脂組成物において、該エポキシ基あたり 1/3 モル以上、10 モル以下で水を含み、かつ非プロトン性極性溶媒を該エポキシ基あたり 1/3 モル以上、水に対してモル比で 1/3 以上含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ基を有する化合物、金属化合物を少なくとも含有してなる熱硬化性樹脂組成物において、該エポキシ基あたり1/3モル以上、10モル以下で水を含有し、かつ非プロトン性極性溶媒を該エポキシ基あたり1/3モル以上、水に対してモル比で1/3以上含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】該熱硬化性樹脂組成物が、下記一般式

(I) で表わされる有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物を含有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

$R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-a-b}$  (I)  
式中 $R^1$ 、 $R^2$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基およびシアノ基から選ばれる少なくとも1種を有する炭化水素基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ同種であっても異種であってもよい。 $R^3$ は加水分解性基であり、aおよびbは0または1である)

【請求項3】該熱硬化性樹脂組成物中に、アンチモン、チタン、セリウム、錫、ジルコニウムおよびアルミニウムから選ばれる一種以上の金属元素または金属元素を含む化合物からなる微粒子を含有することを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】該熱硬化性樹脂組成物のPHが、5.0以上、7.0以下であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】該熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の屈折率が、1.53以上、1.65以下であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】金属キレート化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】該エポキシ基を有する化合物が、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】該非プロトン性極性溶媒が、塩基性を有する親プロトン溶媒であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明によって得られた熱硬化性樹脂組成物は、塗料保存安定性に優れ、得られた硬化物は高硬度、かつ耐磨耗性、透明性、耐薬品性、密着性等に優れることから、プラスチックシート、プラスチックフィルム、アルミ部材、セメント部材等に適用され、例えば陰極線管(CRT)、フラットディスプレイ、カバーケース等の前面カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールド、ライトカバー、ヘルメットシールド、プリント合板の表層コート、サイジング剤、アルミ建材等に広く利用される。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチック成形物品はガラス製品に比較して軽量で耐衝撃性に優れている他、安価で成形加工が容易であるという種々の利点を有しており、各種前面パネル、光学関連用途等に広く利用されている。しかしこれらの成形物品はその表面の耐磨耗性が不十分なため、表面の損傷による欠点を有していた。

【0003】これらの欠点を解消するため、従来より熱硬化性架橋被覆物品あるいは光重合性被覆物品等多くの提案がなされている。

【0004】これらの中で、高屈折率、高硬度のハードコート技術としては、特開昭62-89902号公報において、有機シラン化合物、多官能エポキシ化合物、硬化剤、酸化アンチモン微粒子からなる熱硬化性被膜を有する透明成型体が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、かかる熱硬化性被膜は、塗料の保持性能が短く、原価コストが高くなると言う欠点を有していた。

【0006】本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとする物であり、高硬度、耐磨耗性を有し、かつ保存安定性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために下記の構成を有する。

【0008】「エポキシ基を有する化合物、金属化合物を少なくとも含有してなる熱硬化性樹脂組成物において、該エポキシ基あたり1/3モル以上、10モル以下で水を含有し、かつ非プロトン性極性溶媒を該エポキシ基あたり1/3モル以上、水に対してモル比で1/3以上含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。」

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明の構成をさらに具体的に説明する。

【0010】本発明における樹脂組成物においては、透明性に優れ、表面硬度にも優れる点で、有機ケイ素化合物および/またはその加水分解物を含有することが好ましい。有機ケイ素化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(I)で示される化合物が好ましく用いられる。

## 【0011】

$R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-a-b}$  (I)  
式中 $R^1$ 、 $R^2$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基あるいはシアノ基を有する炭化水素基から選ばれる1種以上であり、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ同種であっても異種であってもよい。 $R^3$ は加水分解性基であり、aおよびbは0または1である)

具体的には、メチルシリケート、エチルシリケート、*n*-プロピルシリケート、*i*-プロピルシリケート、*n*-ブチルシリケート、*sec*-ブチルシリケートおよび $\alpha$ -ブチルシリケートなどのテトラアルコキシシラン類、およびその加水分解物さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、*N*- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアセト

キシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキシシランまたはトリフェノキシシラン類またはその加水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、などジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物などが挙げられる。

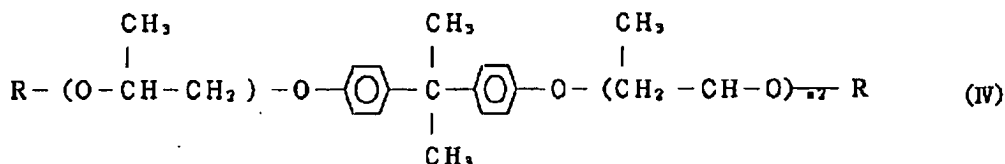
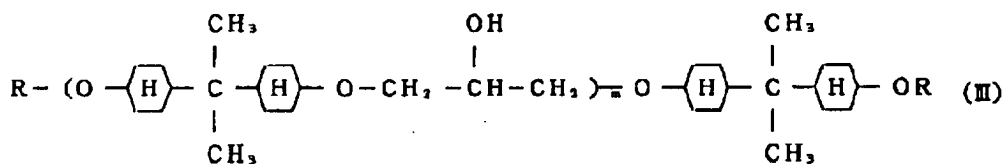
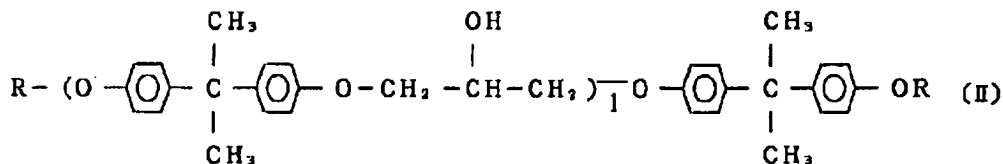
【0012】これらの有機ケイ素化合物は1種または2種以上添加することも可能である。とくに密着性付与、染色性付与の目的にはエポキシ基、グリシドキシ基を含

む有機ケイ素化合物の使用が好適である。

【0013】これらの有機ケイ素化合物はキュア温度を下げ、硬化をより進行させるためには加水分解して使用することが好ましい。

【0014】加水分解は純水または塩酸、酢酸あるいは硫酸などの酸性水溶液を添加、攪拌することによって製造される。さらに純水、あるいは酸性水溶液の添加量を調節することによって加水分解の度をコントロールすることも容易に可能である。加水分解に際しては、一般式(I)の加水分解性基と等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の添加が硬化促進の点で特に好ましい。

【0015】本発明におけるエポキシ基を含有する化合



(ここでRはグリシジル基、1、m、 $n_1$ 、及び $n_2$ は0~15の整数を示す)。

【0018】一般式(II)、(III)および(IV)で表わされるエポキシ樹脂におけるエポキシ当量としてはとくに限定されないが、他成分との相溶性、取り扱い易さなどの観点から400以下のものが好ましく使用される。本発明におけるより好ましいエポキシ樹脂としては密着性、高硬度の観点からビスフェノールA型エポキシ樹脂を挙げることが出来る。

【0019】本発明における金属化合物は、本発明のエポキシ基を有する化合物を硬化させることができる金属化合物であれば特に限定されないが、硬化速度、塗膜の着色性、耐候性などの点から、アルカリ土類、II族、III族および遷移金属から選ばれる1種以上の金属を含む金属化合物が好ましく、さらにはこれらの金属のアルコキシド、キレート化合物、過ハロゲン酸金属化合物

物としては、前記有機シラン化合物および/またはその加水分解物中のエポキシ基、グリシドキシ基を含有する化合物を始めアリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、多官能カルボン酸のグリシジルエステル類化合物、エポキシシクロヘキシル基を有する化合物等や、公知のエポキシ樹脂が挙げられるが、好ましくは芳香環および/または脂肪族環を有する多官能エポキシ樹脂をあげることが出来る。

【0016】代表的な例を上げると下記一般式(I)、(III)および(IV)で示されるエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0017】

【化1】

等が用いられる。金属アルコキシドは安定性、溶解性等の点で直鎖あるいは分枝状の $C_1 \sim C_8$ の飽和炭化水素からなるアルコキシドを好適に用いることができる。これらの具体例としてはテトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ジルコニウムn-プロポキシド、ジルコニウムn-ブトキシド、マグネシウムエトキシド、アルミニウムiso-プロポキシド等を挙げることができる。金属キレート化合物としてはAl、Cr、Cu、Mg、Zr、Ti、Mn等のアセチルアセトン金属塩、エチルアセトアセテート金属塩等を挙げることができる。過ハロゲン酸金属化合物としてはCa、Ni、Ba、Mg、Mn、Sr等の過塩素酸金属化合物や過ヨウ素酸金属化合物等が挙げられる。これらの金属化合物は2種以上混合して使用することも可能である。これら硬化剤の中でも本発明の目的には、金属キレート化合物が好適に用いることが出来、特に塗料の

安定性、コーティング後の塗膜の着色の有無などの点から、下記に示すアルミニウムキレート化合物が有用である。

【0020】ここでいうアルミニウムキレート化合物とは、例えば一般式  $AlX_n Y_{3-n}$  で示されるアルミニウムキレート化合物である。

【0021】ただし式中、XはOL (Lは低級アルキル基)、Yは一般式  $M^1 COCH_2 COM^2$  ( $M^1$ 、 $M^2$  はいずれも低級アルキル基) で示される化合物に由来する配位子および一般式  $M^3 COCH_2 COOM^4$  ( $M^3$ 、 $M^4$  はいずれも低級アルキル基) で示される化合物に由来する配位子から選ばれる少なくとも1つであり、nは0、1または2である。

【0022】一般式  $AlX_n Y_{3-n}$  で示されるアルミニウムキレート化合物としては、各種の化合物をあげ得るが、組成物への溶解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からとくに好ましいのは、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウム-ジ-n-ブトキシド-モノエチルアセトアセテート、アルミニウム-ジ-isopropoxy-モノメチルアセトアセテートなどである。これらは2種以上を混合して使用することも可能である。

【0023】金属キレート化合物の添加量は、エポキシ基を有する化合物に対して0.2~20重量%の割合で用いることが好ましい。0.2重量%未満では効果が小さく、20重量%を越えると、着色し易いという傾向がある。より好適には0.5~15重量%の割合で用いることができる。

【0024】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、硬化促進、低温硬化などを可能とする目的でその他の各種の硬化剤が併用可能である。硬化剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機ケイ素樹脂硬化剤などが使用される。

【0025】これら硬化剤の具体的な例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無水物、窒素含有有機化合物、硫黄含有化合物を挙げることができる。

【0026】本発明においてアルミニウムキレート化合物1モルに対して0.01モル以上、より好ましくは0.1モル以上の多座配位性化合物を安定化の為に加えることも有用な方法である。多座配位性化合物とは錯形成に際して中心原子(遷移金属あるいは非遷移金属)と直接結合する配位原子を2個以上有する化合物である。かかる化合物の具体例としてはアセチルアセトン等のジケトン類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどのケトエステル類、サリチルアルデヒドなどのケトアルコール類、シュウ酸などのジカルボン酸、2-2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン等の環状アミン類などをあげることができる。

【0027】本発明においては、熱硬化性組成物の高屈

折率化の点で、無機酸化物微粒子を添加することも好ましい。無機酸化物微粒子としては、塗膜状態で透明性を損なわないものであれば特に限定されないが、作業性、透明性付与の点から特に好ましい例としてはコロイド状に分散したゾルが挙げられる。具体的には五酸化アンチモン、酸化チタン、酸化セリウムと酸化チタンとの複合酸化物、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウムと錫との複合酸化物、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム等があげられる。さらには該熱硬化性樹脂組成物との相溶性、分散性や光開始剤、増感剤等の溶解性の観点から水ゾルよりもアルコールゾル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、セロソルブゾル等の極性溶媒のゾルを好適に用いる事ができる。特に好ましいゾルとしては五酸化アンチモン、酸化錫、酸化セリウムと酸化チタンとの複合酸化物のゾルを挙げることができる。無機酸化物微粒子としては、平均粒子径1~200nmのものが通常は使用されるが、好ましくは5~100nmの粒子径のものが使用される。平均粒子径が200nmを越えるものは、生成被膜の透明性を低下させ、濁りの大きいものとなり、厚膜化が困難になる。また微粒子の分散性を改良するための各種の界面活性剤やアミンを添加しても何等問題はない。さらには2種以上の無機酸化物微粒子を併用して使用することも何等問題はない。

【0028】本発明における無機酸化物微粒子の添加量としてはその目的によって該熱硬化性樹脂組成物との配合割合を適宜決めることが可能であるが、酸化物の屈折率としては1.53~1.65の間で得ることができる。無機酸化物微粒子を添加することによってその硬化物品が高屈折率、高硬度、透明性を有することから熱硬化性樹脂組成物の適用される物品として高屈折率の透明基板を好ましく用いることができる。

【0029】代表的な透明基板を例示すると、ガラス、ポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート("CR-39")、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン/マレイン酸樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ポリクロロスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート(Uポリマー)シート等があげられる。中でも屈折率が1.55以上であるポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン/マレイン酸樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ポリクロロスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート(Uポリマー)等は最も好ましく、本発明における熱硬化性樹脂組成物を塗布することにより好適に被覆物品が得られる。また被覆物品が磨耗性、密着性に優れることから不透明

基板の被覆物品としても適用でき、透明基材に限定されるものではない。

【0030】本発明の熱硬化性樹脂組成物において、放置しておけば水素イオンが遊離し、PHが5以下の強酸性となりエポキシ基の持つ強靱性、密着性、反応性などの機能が損なわれるため、その塗料のPHは5～7の弱酸性に保つことが有効である。本発明においては、樹脂組成物が長期にわたってその硬化物の高硬度、耐磨耗性、密着性等の保持性能を得るための手段として最も有効な方法はエポキシ基当たり1/3モル以上、10モル以下の水を添加し、かつ非プロトン性極性溶媒をエポキシ基に対して1モル以上、水に対するモル比で1以上含有することによりPHを長期に渡って維持することができるとを見いだした。水の添加量は1/3モル未満では維持効果が小さく、10モルを越えると塗料の透明性が低下するという欠点がある。また非プロトン性極性溶媒の添加量の下限はエポキシ基に対して1/3モル以上水に対するモル比で1/3以上含有することが必要である。それら未満では、PH維持効果が少なくなる。上限は基材への塗布方法や基材の薬品性等によって適時選定される。

【0031】非プロトン性極性溶媒としては、均一な塗液と透明性を有する塗膜が得られれば良いが代表的なものとしては塩基性が弱いN、Nジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジエチルエーテル、ピリジン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の親プロトン性溶媒、アセトニトリル、アセトン、スルホラン、ニトロメタン、ニトロベンゼン等の水素結合性を示さず、塩基性の弱い疎プロトン性溶媒四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等の誘電率が10以下の不活性溶媒を挙げることが出来る。特に好ましい溶媒は親プロトン性溶媒である。

【0032】本発明の組成物は熱硬化させることによりその目標性能が得られるが、加熱温度は50～250℃の範囲で好適な硬化物を得ることが出来る。

【0033】本発明の組成物を透明基材上に塗布される塗布手段としては刷毛塗り、浸漬塗り、ロール塗り、スプレー塗装、スピン塗装、流し塗り、スリットダイコータ等の、通常行われる塗布方法が容易に使用可能である。

【0034】本発明の組成物を被覆することによって得られる物品は、高屈折率、かつ耐摩耗性、透明性、耐薬品性等に優れることから、透明性を要求されるプラスチックシート、プラスチックフィルム等として好ましく用いられ、各種透明材料を基板に被覆した物品、特に光学材料として好ましく用いられる。

【0035】主な用途としては、陰極線管、フラットディスプレイ（レーザディスプレイ、フォトクロミックディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、発光ダイオード

ディスプレイ、エレクトロルミネセントパネル）等の各種ディスプレイの前面板あるいはこれらの入力用装置部品としても利用される。その他カバーケース等の前面カバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウィンドウシールド、ライトカバー、ヘルメットシールド、アルミ部材、セメント部材等に広く利用される。また高屈折率の被覆膜形成物品は光学材料として利用する場合、反射防止の観点から表層に低屈折率の被覆硬化物をさらに設けることにより、機能性を発現する。

【0036】以下に本発明の趣旨を明確にするために実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0037】

【実施例】

実施例1

(1) 熱硬化性組成物の調製

(a)  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン95.3g(0.49mol)を仕込み、液温を10℃に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら0.01規定塩酸水溶液21.8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。

【0038】(b) 塗料の調製

前記シラン加水分解物に、メタノール35g、ジメチルホルムアミド35g(0.48mol)、水13.5g(0.75mol)、アセチルアセトン35g、シリコン系界面活性剤0.5g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(シェル化学製 商品名 エピコート827)81g(0.44mol)を添加混合し、さらにコロイド状五酸化アンチモンゾル(日産化学社製商品名 アンチモンゾルAMT-135 平均粒子径30nm)380g、アルミニウムアセチルアセトネート14.0gを添加し、充分攪拌した後、熱硬化性組成物とした。

【0039】(2) 熱硬化性組成物の性状

熱硬化性組成物のPHは5.5、粘度は3センチポイズであった。またこの塗料についての5か月経過後におけるPH、粘度は、ともに変動が見られなかった。

【0040】(3) プラスチック成形体の作製

1.5mm厚みのポリカーボネート基板に前記(1)で調製したコーティング組成物を引き上げ速度10cm/分の条件で被コーティング樹脂に浸漬塗布し、次いで82℃/12分の予備硬化を行ないさらに130℃/3時間加熱してプラスチック成形体を得た。

【0041】(4) 性能評価

得られたプラスチック成形体の性能は下記の方法に従って試験を行なった。結果は表1に示す。また塗料は、3か月放置後においても性状の変化は見られなかった。

【0042】(イ) スチールウール硬度

#0000のスチールウールで塗面をこすり、傷つき具合を判定する。判定基準は、

A…強く摩擦しても傷がつかない。

【0043】B…かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

【0044】C…弱い摩擦でも傷がつく。

【0045】ただし、こすり回数は5往復で行なった。

【0046】(ロ) 密着性

塗膜面にポリカーボネート基板に達するゴバン目を塗膜の上から鋼ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名“セロテープ”ニチバン株式会社製品)を強くはりつけ、90度方向に急速にはがし、塗膜剥離の有無を調べた。

【0047】(ハ) 透明性

得られたプラスチック成形体を肉眼にてその透明性を観察した。判定基準は、

○…強い光を当ててもくもりは認められない。

【0048】△…強い光を当てるとくもりが認められる。

【0049】×…強い光を当てなくてもくもりが認められる。

【0050】実施例2

実施例1のγ-グリシドキシプロピトリメトキシシランの加水分解物に変えてビニルトリエトキシシラン34g、メチルトリメトキシシラン53gに0.05規定の塩酸水溶液30gをマグネチックススターラーで攪拌しながら徐々に添加し、20℃にて30分間加水分解を得た以外は実施例1と同様の手順で熱硬化性組成物を作成し、プラスチック成形体の作製を行なった。結果を表1に示した。

【0051】実施例3

実施例1のビスフェノールA型エポキシ樹脂に変えてフェニルグリシジルエーテル(0.53mol)に変えた他

は実施例1と同様の手順で熱硬化性組成物を作成し、プラスチック成形体の作製を行った。結果を表1に示した。

【0052】実施例4

実施例1において、コロイド状五酸化アンチモンゾルを用いず、メタノールを250g添加する以外は実施例1と同様の手順で熱硬化性組成物を作成した。次いでポリカーボネート基板に変えて2mm厚みのメタクリル樹脂を使ってプラスチック成形体の作製を行った。結果を表1に示した。

【0053】比較例1

実施例1において、ジメチルホルムアミドを用いず、他は実施例1と同様の手順で熱硬化性組成物を作成した。組成物のPHは徐々に低下し、4.5となった。得られたコーティング被膜は経時とともにスチールウール硬度、密着性ともに低下した。結果を表1に示した。

【0054】比較例2

実施例1において、ジメチルホルムアミドに変えてメチルアルコールを用いた他は実施例1と同様の手順で熱硬化性組成物を作成した。組成物のPHは徐々に低下し、4.6となった。また得られたコーティング被膜は、経時とともにスチールウール硬度、密着性ともに低下した。結果を表1に示した。

【0055】比較例3

実施例1において、アセチルアセトンを除き、ジメチルホルムアミドに置き換え、かつ水も添加しない状態で実施例1と同様の手順で熱硬化性組成物を作成した。組成物のPHは弱酸性に保持できたが、若干透明性が悪くなった。結果を表1に示した。

【0056】

【表1】

例 No	SW硬度 *	密着性	透明性
実施例1	A	剥離なし	○
実施例2	A	剥離なし	○
実施例3	B	剥離なし	○
実施例4	A	剥離なし	○
比較例1	C	剥離あり	○
比較例2	C	剥離あり	○
比較例3	A	剥離なし	△

\* SW硬度: スチールウール硬度

【0057】

【発明の効果】本発明の熱硬化性樹脂組成物は以下の特徴を有する。

【0058】(1) 長期間の保存安定性を有する。

【0059】(2) 組成物から得られた被膜は高硬度、

耐磨耗性に優れ、かつ透明性、密着性にも優れる。

【0060】(3) 透明基板に被覆した場合には無機酸化物微粒子を適宜添加することにより、基材屈折率に近似した被膜が得られ干渉縞のない光学特性に優れた成形体を得られる。